

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-160620

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
		5 0 3		
	7/029			
H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R				
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-331720

(22)出願日 平成6年(1994)12月9日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 土谷 純司

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

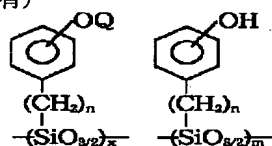
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト材料

(57)【要約】

(修正有)



【構成】 下記一般式(1)

... (1)

(式中、Qは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基等、 $n$ は1~3の整数、 $x$ 、 $m$ は $x+m=1$ であるが、 $x$ は0になることはない。)で示されるシリコンポリマーと、照射される放射線の作用により分解して酸を発生する酸発生剤との2成分を含むアルカリ水溶液で現像可能なポジ型レジスト材料であって、上記酸発生剤が一般式(2)

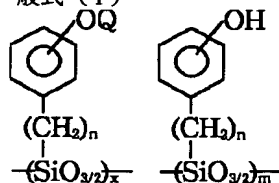
(R)<sub>p</sub>JM (式中、Rは芳香族基又は置換芳香族基であるが、Rの少なくとも一つは、R<sup>1</sup><sub>3</sub>CO- (R<sup>1</sup>は炭

素数1~10の置換又は非置換一価炭化水素基)で示される $\alpha$ -アルコキシ基等、で置換されたフェニル基であり、Jはスルホニウム又はヨードニウム、Mは $p$ -トルエンスルフォネート基又はトリフルオロメタンスルフォネート基を示す。 $p$ は2又は3である。)で示されるオニウム塩である。

【効果】 高エネルギー線に感応し、感度、解像性に優れているポジ型レジスト材料を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (1)



(式中、Qはt-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基又はテトラヒドロピラニル基を示す。nは1～3の整数、x、mはx+m=1であるが、xは0になることはない。)で示さ

(R)<sub>p</sub>JM

(式中、Rは芳香族基又は置換芳香族基であるが、Rの少なくとも一つは、R'<sub>3</sub>CO- (R'は炭素数1～10の置換又は非置換一価炭化水素基を示す)で示されるt-アルコキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基又はt-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたフェニル基であり、Jはスルホニウム又はヨードニウムを示し、Mはp-トルエンスルフォネート基又はトリフルオロメタンスルフォネート基を示す。pは2又は3である。)で示されるオニウム塩であることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項2】 更に溶解阻止剤を添加した請求項1記載の材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、遠紫外線、電子線やX線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、近年開発された酸を触媒として化学増幅(chemical amplification)を行うレジスト材料(例えば、リユー(Liu)等、ジャーナル オブ バキューム サイエンス アンドテクノロジー(J. Vac. Sci. Technol.), 第B6巻、第379頁(1988))は、従来の高感度レジスト材料と同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。しかし、ネガ型レジストとしてはシプリー(Shipley)社が、ノボラック樹脂とメラミン化合物と酸発生剤からなる3成分化学増幅レジスト材料(商品名SAL601ER7)を既に商品化しているが、化学増幅系のポジ型レジスト材料としては未だ商品化されたものはない。従って、LSIの製造工程上、配線やゲート形成などはネガ型レジスト材料で対応できるが、コンタクトホール形成は、ネガ型レ

## 【化1】

… (1)

れるシリコンポリマーと、照射される放射線の作用により分解して酸を発生する酸発生剤との2成分を含むアルカリ水溶液で現像可能なポジ型レジスト材料であって、上記酸発生剤が下記一般式(2)

… (2)

ジスト材料を用いたのではカブリやすいために微細な加工は難しいため、高性能なポジ型レジスト材料が強く要望されていた。従来、イトー(Ito)等は、ポリヒドロキシスチレンのOH基をt-ブトキシカルボニル基(t-BOC基)で保護したPBOCSTという樹脂に、オニウム塩を加えてポジ型の化学増幅レジスト材料を開発している。

【0003】しかし、用いているオニウム塩は、金属成分としてアンチモンを含むものであり【参考文献：ポリマース イン エレクトロニクス、ACS シンポジウムシリーズ(Polymers in Electronics, ACS symposium Series)第242回(アメリカ化学会、ワシントン DC, 1984)、第11頁]、基板への汚染防止の観点からPBOCSTレジスト材料はプロセス上好ましいものではない。

【0004】一方、上野等はポリ(p-スチレンオキシテトラヒドロピラニル)を主成分とした高感度かつ高解像性を有する遠紫外線化学増幅型ポジ型レジスト材料を発表している(参考：第36回応用物理学会関連連合講演会、1989年、1p-k-7)が、微細な高アスペクト比のパターンを高精度に形成することはパターンの機械的強度から困難であった。

【0005】また、このように、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンをベース樹脂とした、遠紫外線、電子線及びX線に感度を有する化学増幅系ポジ型レジスト材料は、従来数多く発表されているが、いずれも単層レジストであり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射による定在波の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しいのが現状である。

【0006】ところで、段差基板上に高アスペクト比のパターン形成をするには2層レジスト法が優れている。2層レジスト法でアルカリ現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基などの親水性基を有するシリコン系ポリマーが必要になるが、このシリコンに直接ヒドロキシ基が付いたシラノールは酸により架橋反応を生

ずるため、化学増幅型ポジ型レジスト材料への適用は困難であった。また、安定なアルカリ溶解性シリコンポリマーとしてポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンがあり、そのヒドロキシ基の一部を  $t$ -BOC で保護した材料は酸発生剤との組み合わせで化学増幅型のシリコン系ポジ型レジスト材料になることが知られている（特開平 6-118651 号公報或いは SPIE Vol. 1925 (1993) 377）。

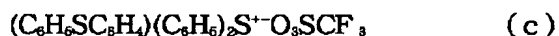
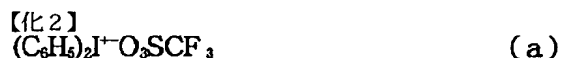
【0007】しかしながら、シリコン系ポリマーは酸発生剤との相溶性が良くないため、微細なパターン形成ができない問題があった。

(R)<sub>p</sub>JM

（式中、R は芳香族基又は置換芳香族基であるが、R の少なくとも一つは、R<sup>1</sup><sub>3</sub>CO-（R<sup>1</sup> は炭素数 1~10 の置換又は非置換一価炭化水素基を示す）で示される  $t$ -アルコキシ基、 $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基又は  $t$ -ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたフェニル基であり、J はスルホニウム又はヨードニウムを示し、M は  $p$ -トルエンスルフォネート基又はトリフルオロメタンスルフォネート基を示す。 $p$  は 2 又は 3 である。）で示されるオニウム塩を用いることが、上記シリコンポリマーを用いるレジスト材料として有効であることを知見した。

【0010】即ち、トリフルオロメタンスルフォネート或いはトルエンスルフォネートのオニウム塩としては、下記式 (a) ~ (f) で示される化合物が知られている。

【0011】



( $\phi = \text{C}_6\text{H}_4$ )

【0012】しかしながら、これらのいずれの酸発生剤も以下のいずれかの欠点を有しているため、レジスト材料としての性能が低下するという欠点があった。つまり、これらのオニウム塩は、まず、最初にエチルセロソ

【0008】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、2層レジスト材料として好適であり、高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、上記一般式 (1) で示されるシリコンポリマーと、酸発生剤と、必要に応じて溶解阻止剤とを主成分とするポジ型レジスト材料において、酸発生剤として下記一般式 (2)

... (2)

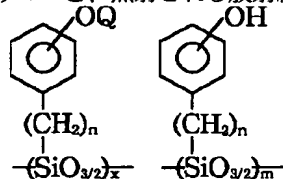
ルブアセテート、乳酸エチル、エトキシ-2-プロパノール等のレジスト材料の塗布に好適な溶媒に対して溶解性が低いことが挙げられる。このため、レジスト材料中に適量を混合することが困難である。また、溶媒に対する溶解性が高いものであっても、シリコンポリマーとの相溶性が悪いため、良好なレジスト膜を形成することが困難であること、及び光照射後の熱処理を行うまでの間に、経時的な感度変化やパターン形状の変化が生じ易いことである。特に相溶性が悪い酸発生剤の場合、レジスト膜中での分布を生じ、パターン表面においてオーバーハングが観察されることがある。化学増幅レジスト材料においては、レジスト膜表面において酸が失活する、或いは表面に酸発生剤がなくなることにより、このような現象を良く生じる。

【0013】さらに、トリフルオロメタンスルフォネート系オニウム塩 (c)、(e) は有効であるが、パターン断面形状が逆テーパーになる問題がある。トルエンスルフォネート系オニウム塩 (f) は逆に順テーパー気味であり、トリフルオロメタンスルフェートとトルエンスルフェートの 2 つのオニウム塩を混合して用いた場合、パターン形状は基板に対し垂直なパターンが得られる。このように特性の異なった 2 つのオニウム塩を混合しなければ、良好な特性が得られない（特開平 6-118651 号公報）。

【0014】そこで、酸発生剤について鋭意検討した結果、シリコンポリマーと酸発生剤を組み合わせた化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト材料において、一般式 (2) で示されるオニウム塩を酸発生剤として用いたときに、従来のシリコン系レジスト材料の欠点が解決できることを見出した。本発明のオニウム塩はシリコンポリマーとの相溶性が良いことだけでなく、露光後の溶解性が優れることが特長で、パターンが基板に対し垂直に形成できる。また、一般式 (2) の R の少なくとも一つが  $t$ -アルコキシフェニル基もしくは  $t$ -ブトキシカルボニルオキシフェニル基である場合、露光及び熱処理時にフェノール性水酸基を生じるため、溶解性が改善される。あるいは、一般式 (2) の R の少なくとも一つが  $t$ -ブトキシカルボニルメトキシフェニル基である

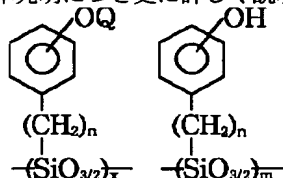
場合、露光及び熱処理時にカルボン酸を生じるため、やはり溶解性が改善される。一般にオニウム塩は溶解阻害効果を示すが、本発明のオニウム塩は露光後溶解促進効果を有する。このため、露光前後の溶解速度差を大きくできるため、本発明のオニウム塩は混合系でなく単独で微細なパターンが精度良く形成できるものである。

【0015】従って、本発明は、下記一般式(1)で示されるシリコンポリマーと、照射される放射線の作用



(式中、Qはt-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基又はテトラヒドロピラニル基を示す。nは1~3の整数、x、mはx+m=1であるが、xは0になることはない。)

【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明する



【0019】ここで、Qはt-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基又はテトラヒドロピラニル基を示す。nは1~3の整数を示す。また、x、mはx+m=1であるが、x>0の正数であり、mは0又はm>0の正数である。しかしながら、式中のxが小さい場合、溶解阻害効果が小さいため、阻害剤を添加することが必要不可欠となる。xが大きくなるとポリマーのアルカリ溶解性が低下するため、阻害剤は不要となる。xは0.05~0.5が好ましい。0.05未満では溶解阻害効果が小さく、0.5より大きいとシリコン含有量低下に伴い、酸素プラズマエッチング耐性が低下する場合がある。しかも、0.5より大きいとアルカリ水溶液への溶解性が極度に低下するため、一般に使用されている現像液では感度が極度に低下する場合がある。

【0020】また、本発明で用いられるシリコンポリマーの重量平均分子量は、5,000~50,000が好ましい。5,000より小さい場合、所望のプラズマ耐性が得られなかったり、アルカリ水溶液に対する溶解阻害効果が低かったりする問題が生じ、50,000より高い場合、汎用なレジスト溶媒に溶け難くなる問題が生じる場合がある。

【0021】なお、ヒドロキシベンジルのOH基のt-BOC化はペプチド合成では良く用いられる官能基の保護方法であり、ピリジン溶液中で二炭酸ジ-t-ブチルと

により分解して酸を発生する酸発生剤との2成分、更に必要により溶解阻止剤を含むアルカリ水溶液で現像可能なポジ型レジスト材料であって、上記酸発生剤が上記一般式(2)で示されるオニウム塩であることを特徴とするポジ型レジスト材料を提供する。

【0016】

【化3】

... (1)

と、本発明のポジ型レジスト材料に用いるポリマーは、下記一般式(1)で示されるシリコンポリマーである。

【0018】

【化4】

... (1)

反応させることにより簡単に行うことができる。また、OH基をt-ブトキシカルボニルメチルオキシ基で保護する場合はt-ブチルプロモ酢酸エステルとシリコンポリマーを反応させることにより達成できる。

【0022】OH基をトリメチルシリル基で保護する方法は、トリエチルアミン、ピリジンのような塩基存在下、トリメチルシリルクロライドとの反応によって、ほぼ定量的に行うことができる。

【0023】また、OH基をテトラヒドロピラニル化する方法は、弱酸存在下、ジヒドロピランとの反応で容易に行うことができる。

【0024】t-ブトキシカルボニルメチルオキシ基は触媒酸で分解するとカルボキシ基を生成するため、t-BOC基、トリメチルシリル基、又はテトラヒドロピラニル基で保護したものより溶解性が良いため、解像性に優れる。

【0025】本発明に使用されるシリコンポリマーの配合量は、3成分系、2成分系の両者とも他成分と併せた全配合量に対し、55%（重量%、以下同様）以上、特に80%以上が好ましい。配合量が55%未満では、レジスト材料の塗布性が悪かったり、レジスト膜の強度が悪かったりする場合がある。

【0026】また、本発明で用いる酸発生剤は、上述した通り、下記一般式(2)で示されるものである。

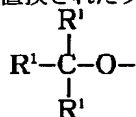
【0027】

7

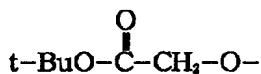
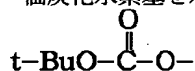
8

(R)<sub>p</sub>JM

(式中、Rは芳香族基又は置換芳香族基であるが、Rの少なくとも一つは、下記式(2a)で示されるt-アルコキシ基、式(2b)で示されるt-ブトキシカルボニルオキシ基又は式(2c)で示されるt-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたフェニル基であり、Jは



(R<sup>1</sup>は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基等の置換又は非置換の一価炭化水素基を示す。)



(t-Buはt-ブチル基を示す。)

【0030】上記一般式(2)のオニウム塩の例としては、下記のことを挙げることができる。なお、一般式(2)において、t-アルコキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基或いはt-ブトキシカルボニルメトキシ

... (2)

スルホニウム又はヨードニウムを示し、Mはp-トルエンスルフォネート基又はトリフルオロメタンスルフォネート基を示す。pは2又は3である。)

【0028】

【化5】

... (2a)

10

【0029】

【化6】

... (2b)

... (2c)

基で置換されたRの数は多いほど溶解性が優れる傾向にある。

【0031】

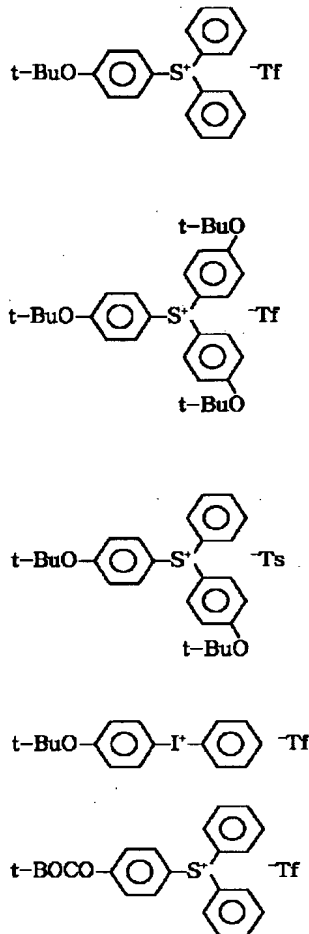
【化7】

30

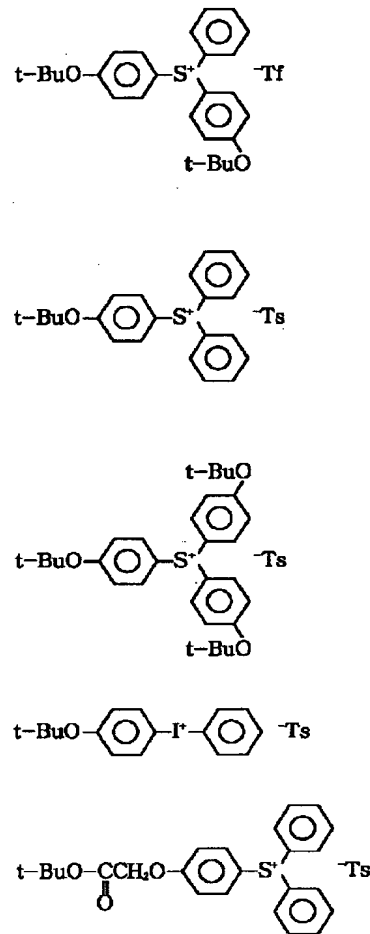
40

50

9



10



(式中、Tfはp-トリフルオロメタンスルフォネート、Tsはp-トルエンスルフォネートを示し、t-BOCはt-ブトキシカルボニル基を示す。)

【0032】上記オニウム塩の含有量は、0.5～15%、特に1～10%が好適である。0.5%未満でもポジ型のレジスト特性を示すが、感度が低い。酸発生剤の含量が増加すると、レジスト感度は高感度化する傾向を示し、コントラスト(γ)は向上し、15%より多くてもポジ型のレジスト特性を示すが、含量の増加による更なる高感度化が期待できないこと、オニウム塩は高価な試薬であること、レジスト内の低分子成分の増加はレジスト膜の機械的強度を低下させること、また酸素プラズマ耐性も低下すること等により、オニウム塩の含量は15%以下が好適である。

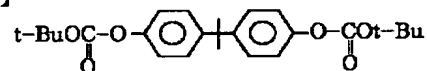
【0033】本発明のレジスト材料は、一般式(1)で示されるシリコーンポリマーと一般式(2)で示されるオニウム塩からなる2成分系レジスト材料として使用できるばかりでなく、必要に応じて溶解阻止剤を添加した3成分系レジスト材料としても使用できる。

【0034】このような溶解阻止剤としては、公知の3成分系レジスト材料と同様のものを使用することができ、例えば下記式で示されるビスフェノールAのOH基

をt-BOC化した材料や、フロログルシンやテトラヒドロキシベンゾフェノン等をt-BOC化したものなどを用いることができる。

【0035】

【化8】



【0036】溶解阻止剤の含量は、40%以下がよく、特に10～30%とすることが好ましい。40%より多くては、レジスト膜の酸素プラズマ耐性が著しく低下するため、2層レジストとして使用できなくなる。

【0037】本発明のレジスト材料は、上記シリコーンポリマー、酸発生剤、更に必要に応じて溶解阻止剤を有機溶媒に溶解することによって調製できるが、有機溶媒としては、これらの成分が十分に溶解され、かつレジスト膜が均一に広がるものが好ましく、具体的には酢酸ブチル、キシレン、アセトン、セロソルブアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチ

ル、乳酸メチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、その1種を単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なおこの有機溶媒の配合量は、上記成分の総量の数倍量とすることが好適である。

【0038】なお、本発明のレジスト材料には、更に界面活性剤などを配合することは差し支えない。

【0039】本発明のレジスト材料を用いたパターン形成は、例えば以下のようにして行うことができる。まず、基板上に本発明のレジスト溶液をスピン塗布し、プリベークを行い高エネルギー線を照射する。この際、酸発生剤が分解して酸を生成する。PEB (Post Exposure Bake) を行うことにより、酸を触媒として酸不安定基が分解し、溶解阻止効果が消失する。次いでアルカリ水溶液で現像し、水でリンスすることによりポジ型パターンを形成することができる。

【0040】また、本発明レジストはシリコンポリマーをベース樹脂としたことにより、酸素プラズマエッチング耐性に優れているので2層レジストとしても有用である。

【0041】即ち、基板上に下層レジストとして厚い有機ポリマー層を形成後、本発明のレジスト溶液をその上にスピン塗布する。上層の本発明のレジスト層は上記と同様の方法でパターン形成を行った後、エッチングを行うことにより下層レジストが選択的にエッチングされるため、上層のレジストパターンを下層に形成することができる。

【0042】下層レジストには、ノボラック樹脂系ポジ型レジストを使用することができ、基板上に塗布した後、200℃で1時間ハードベークすることにより、シリコン系レジストとのインターミキシングを防ぐことができる。

【0043】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。また、酸素プラズマエッチング耐性に優れているため、下層レジストの上に本発明のレジスト膜を塗布した2層レジストは、微細なパターンを高アスペクト比で形成し得るという特徴も有する。

【0044】

【実施例】以下、合成例、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0045】〔合成例1〕ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンの合成

(a) o-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキ

サン

反応器に600mlの水を仕込み、30℃で攪拌しながらo-メトキシフェニルプロピルトリクロロシラン283.5g (1mol)及びトルエン300mlの混合液を2時間で滴下し、加水分解した。分液操作により水層を除去したのち、有機層をエバポレーターにより溶媒除去した。その濃縮液を減圧下200℃で2時間加熱し、重合した。重合物にアセトニトリル200gを加えて溶解し、その溶液中に60℃以下でトリメチルシリルアイオダイド240gを滴下し、60℃で10時間反応させた。反応終了後、水200gを加えて加水分解したのち、デカントによりポリマー層を得た。そのポリマー層を真空乾燥することにより、ポリo-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサン192gが得られた。

(b) p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン

(a)のo-メトキシフェニルプロピルトリクロロシランの代わりにp-メトキシフェニルエチルトリクロロシランを使用した他は合成例(a)と同様に行ったところ、ポリp-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサンが186g得られた。

(c) p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン

(a)のo-メトキシフェニルプロピルトリクロロシランの代わりにp-メトキシベンジルトリクロロシランを使用した他は合成例(a)と同様に行ったところ、ポリp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが165g得られた。

【0046】〔合成例2〕ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンのt-ブトキシカルボニル(t-BOC)化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(合成例1(c))25gをピリジン250gに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-t-ブチルを6.85g

(0.031mol、OH基に対して約20mol%に相当)を添加した。添加と同時にガスが発生したが、N<sub>2</sub>気流中で1.5時間反応させた。反応液のピリジンをストリップした後、メタノール100mlに溶解し、水5リットルに滴下し、白色の沈澱を得た。沈澱の水洗を5回繰り返した後、濾過し、40℃以下で真空乾燥したところ、t-ブトキシカルボニル化されたポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが25g得られた(合成例2(c))。<sup>1</sup>H-NMRにおいて、6~7ppmのフェニル基のピークと1~2ppmのt-ブチル基並びにメチレンのピークより、t-BOC化率を求めたところ、19.6%であった。

【0047】同様に、合成例1(a)、合成例1(b)で得られたポリマーのt-BOC化を行った。合成例2(a): t-BOC化率、19.5%; 合成例2(b): t-BOC化率、19.8%。

【0048】〔合成例3〕ポリヒドロキシフェニルアル

キルシルセスキオキサン(t-ブトキシカルボニルメチル化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(合成例1(c)) 25gをピリジン250gに溶解させ、45℃で攪拌しながらt-ブチルプロモ酢酸エステル8.89g(0.045mol)を添加し、N<sub>2</sub>気流中で5時間反応させた。反応液のピリジンをストリップした後、メタノール100mlに溶解し、水5リットルに滴下し、白色の沈澱を得た。沈澱の水洗を5回繰り返した後、濾過し、40℃以下で真空乾燥したところ、t-ブトキシカルボニルメチルオキシ化されたポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが25g得られた。<sup>1</sup>H-NMRにおいて、6~7ppmのフェニル基のピークと1~2ppmのt-ブチル基並びにメチレンのピークより、t-ブトキシカルボニルメチルオキシ基の導入率を求めた結果、20.6%であった。

【0049】〔合成例4〕ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンのトリメチルシリル化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(合成例1(c)) 25gをアセトン40mlに溶解させ、トリメチルアミン5.2gを添加した。45℃で攪拌しながらトリメチルシリルクロライド0.95gを添加した後、2時間還流して熟成した。反応液のアセトンをストリップした後、メタノール100mlに溶解し、水5リットルに滴下し、白色の沈澱を得た。沈澱の水洗を5回繰り返

ベース樹脂(合成例2(c))

トリ(p-t-ブトキシフェニル)トリフルオロメタンスルフォネート

1-エトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2,000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に於て85℃で1分間プリベークした。膜厚は0.4μmであった。KrFエキシマレーザー或いは加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で2分間PEBを行った。2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。

【0052】本レジスト材料は、ポジ型の特性を示し、D<sub>0</sub>感度は3μC/cm<sup>2</sup>であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrFエキシマレーザー光(波長248nm)で評価した場合のEtH感度は4.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。ここで用いたベース樹脂は、現像液に対して

ベース樹脂(合成例2(c))

トリ(p-t-ブトキシフェニル)トリフルオロメタンスルフォネート

t-BOC化ビスフェノールA

1-エトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液を実施例1と同様な条件でシリコン基板に2,000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に於て85℃で1分間プリベークした。膜厚は0.

返した後、濾過し、40℃以下で真空乾燥したところ、トリメチルシリル化されたポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが25g得られた。<sup>1</sup>H-NMRにおいて、6~7ppmのフェニル基のピークと0ppm付近のトリメチルシリル基のメチル基のピークより、トリメチルシリル基の導入率を求めた結果、19.0%であった。

【0050】〔合成例5〕ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンのテトラヒドロピラニル化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(合成例1(c)) 25gをアセトン40mlに溶解させ、ピリジニウムトシレート7.5gを添加し、ジヒドロピラン12.9gを室温で攪拌しながら1時間かけて添加した。室温で10時間熟成を行った後、反応液のアセトンをストリップした後、メタノール100mlに溶解し、水5リットルに滴下し、白色の沈澱を得た。沈澱の水洗を5回繰り返した後、濾過し、40℃以下で真空乾燥したところ、テトラヒドロピラニル化したポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが20g得られた。<sup>1</sup>H-NMRにおいて、6~7ppmのフェニル基のピークと5.5ppmのテトラヒドロピラニル基のα位の水素のピークより、テトラヒドロピラニル基の導入率を求めた結果、18.9%であった。

【0051】〔実施例1〕

96重量部

4重量部

600重量部

35nm/sの溶解速度を示した。本レジスト材料は未露光部は約1.5nm/sの溶解速度を有し、露光部はPEB後、40nm/sの溶解速度を有した。

【0053】KrFエキシマレーザー露光では、0.25μmラインアンドスペースパターンやホールパターンが解像し、基板に対し垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.1μmが解像した。

【0054】〔実施例2~33〕実施例1と同様な組成でベース樹脂、酸発生剤を表1のように調製した。実施例1と同様な条件でシリコンウェハ基板に塗布し、KrFエキシマレーザー露光を行った。感度並びにラインアンドスペースの解像線幅を表1に示す。

【0055】〔実施例34〕

80重量部

4重量部

16重量部

600重量部

4μmであった。KrFエキシマレーザー露光を行った。その結果、感度20mJ/cm<sup>2</sup>、ラインアンドスペースの解像線幅は0.22μmであった。



【0056】〔実施例35～37〕実施例28と同様な組成でベース樹脂、酸発生剤、溶解阻止剤を表2のように調製した。実施例28と同様な条件で、シリコンウエハ基板上に塗布し、KrFエキシマレーザー露光を行っ

た。感度並びにラインアンドスペースの解像線幅を表2に示す。

【0057】

【表1】

実施例	ベース樹脂	酸発生剤	Eth 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像線幅 (μm)
1	合成例2 (c) のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	5.0	0.22
2	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	4.5	0.22
3	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	4.5	0.25
4	合成例2 (a) のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	5.0	0.22
5	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	5.0	0.22
6	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	4.5	0.25
7	合成例2 (b) のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	5.0	0.22
8	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	4.5	0.22
9	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	4.0	0.25
10	合成例3のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	6.0	0.22
11	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	6.0	0.25
12	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	6.0	0.25
13	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) I-Tf	5.0	0.22
14	"	(p-tert-ブトキシフェニル) フェニルI-Tf	5.5	0.25
15	"	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Ts	9.0	0.22
16	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Ts	8.0	0.25
17	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Ts	8.0	0.25
18	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) I-Ts	7.0	0.25
19	"	(p-tert-ブトキシフェニル) フェニルI-Ts	7.5	0.28
20	"	(p-ブトキシカルボニルオキシフェニル) ジフェニルS-Tf	5.0	0.22
21	"	(p-ブトキシカルボニルオキシフェニル) フェニルI-Tf	5.0	0.22
22	合成例4のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	6.0	0.25
23	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	5.5	0.28
24	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	5.5	0.28
25	"	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Ts	10.0	0.25
26	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Ts	9.0	0.28
27	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Ts	9.0	0.28
28	合成例5のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	7.0	0.25
29	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Tf	7.0	0.30
30	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Tf	7.0	0.30
31	"	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Ts	12.5	0.30
32	"	ジ (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルS-Ts	12.0	0.30
33	"	(p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルS-Ts	11.5	0.30

Ts: p-トルエンスルフォネート

Tf: p-トリフルオロメタンスルフォネート

【0058】

【表2】

実施例	ベース樹脂	酸発生剤	溶解阻止剤	Eth 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像線幅 (μm)
34	合成例2 (c) のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	t-BOC化ビスフェノールA	4.5	0.22
35	合成例3のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	t-BOC化ビスフェノールA	6.0	0.22
36	合成例4のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	t-BOC化ビスフェノールA	6.0	0.25
37	合成例5のポリマー	トリ (p-tert-ブトキシフェニル) S-Tf	t-BOC化ビスフェノールA	7.0	0.28

Tf: p-トリフルオロメタンスルフォネート

【0059】〔実施例38〕実施例1と同様な組成でレジスト溶液を調整し、シリコンウエハに下層レジストとしてOFPR800 (東京応化社製) を2μmの厚さに

塗布し、200℃で1時間加熱し、硬化させた。この下層レジストの上に実施例1のレジスト材料を実施例1と同様の方法で約0.4μm厚さで塗布し、プリバークし

た。実施例 1 と同様に電子線或いは KrF エキシマレーザで露光及び現像し、パターンを下層レジスト上に形成した。

【0060】その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジストのエッチング速度が  $150 \text{ nm/min}$  であるのに対し、実施例 1 の組成のレジストは  $3 \text{ nm/min}$  以下であった。15 分間エッチングすることにより、レジストに覆われていない部分の下層レジスト

は完全に消失し、 $2 \mu\text{m}$  以上の厚さの 2 層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

ガス流量： $50 \text{ SCCM}$ ，ガス圧： $1.3 \text{ Pa}$

r f パワー： $50 \text{ W}$ ，d c バイアス： $450 \text{ V}$

【0061】〔実施例 39～70〕実施例 38 と同様な条件で、実施例 1 のレジストに代えて実施例 2～33 のレジスト材料を 2 層レジストとしてエッチングしたところ、同様なパターンを形成することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>                      識別記号      庁内整理番号  
     G 0 3 F    7/075              5 1 1  
                                     5 2 1  
     H 0 1 L    21/027

F I                                      技術表示箇所

(72)発明者 石原 俊信  
             新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
             信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
 (72)発明者 田中 啓順  
             東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
             本電信電話株式会社内

(72)発明者 河合 義夫  
             東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
             本電信電話株式会社内  
 (72)発明者 中村 二郎  
             東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
             本電信電話株式会社内